Über nitrierte Phenylglycidsäuren.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

kgl. bayer. Ludwigs-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

Alfred Gernsheim

aus Worms a. Rh.

München

Druck von Val. Höfling, Kapellenstrasse 3.

1894.

Über nitrierte Phenylglycidsäuren.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

kgl. bayer. Ludwigs-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

Alfred Gernsheim

aus Worms a. Rh.

München

Druck von Val. Höfling, Kapellenstrasse 3.

1894.

Meiner geliebten Mutter in Dankbarkeit

gewidmet.

Es ist mir eine angenehme Pflicht Herrn Professor Alfred Einhorn, auf dessen Anregung und unter dessen liebenswürdiger Leitung vorliegende Arbeit entstand, sowie meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Geheimrat Professor Dr. Ritter Adolf von Baeyer meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Einleitung.

Vor einiger Zeit veröffentlichten Einhorn und Eichengrün eine Arbeit über das Methoxydioxydihydrochinolin,[1]) worin der Metachlor-o-Nitrophenylmilchsäurealdehyd beschrieben wird. Dieser Aldehyd wurde analog der Methode, die Baeyer und Drewsen[2]) bei der Darstellung der o-Nitrophenylmilchsäure aus dem entsprechenden Aldehyd anwandten, in alkoholischer Lösung mit Silberoxyd oxydiert. Es wurde so eine Säure erhalten, die m-Chlor-o-Nitrophenylmilchsäure sein musste. Wandten sie statt Silberoxyd zur Oxydation des Aldehyds unterchlorigsaure Natronlösung in der Wärme an, so erhielten sie ebenfalls eine Säure, die bei gleicher procentuarischer Zusammensetzung mit der Milchsäure sich sonst in jeder Beziehung verschieden von ihr zeigte.

Die in obiger Arbeit verzeichnete Zusammenstellung der Verschiedenartigkeit der Eigenschaften beider Säuren, mag hier widergegeben werden:

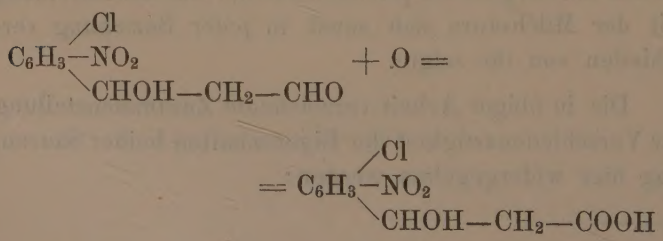
---

1) An. Ch. 262, 133.
2) Ber. 16, 2206.

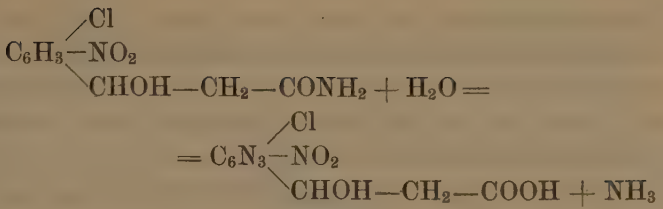
	Säure erhalten durch Oxyd mit NaOCl	Säure erhalten durch Oxyd mit AgO
Schmelzpunkt	156° unter Zersetzung	152 m zersetzt
Krystallform	monokl. sechs. Tafeln	feine Nädelchen
Glanz	glasglänzend	fettglänzend
Löslichkeit	schwer inwarmem H_2O leicht in Äther	leicht in warmem Wasser, schwer in Äther
Gibt mit con. H_2SO_4	rote Färbung	blaugnüne Färbung
Gibt mit Kalilauge	rote Färbung	—
Äthylester	Krystallwürzchen vom Schmelzp. 110°	Tafeln vom Schmelzp. 48°
Salze: Calicumsalz	unlöslich in H_2O	löslich in H_2O
Silbersalz	unlöslich in H_2O	löslich in H_2O
Kupfersalz	grüne Würzchen	blaue Nadeln

Die in der ersten Colonne stehende Säure ensteht auch bei der Einwirkung von unterchlorigsaurem Natron auf meta-Chlor-o-Nitrophenylmilchsäuremethylketon. Die zweite Säure wurde noch aus dem m-Chlor-o-Nitrophenyllactamid durch Verseifung erhalten. Polymer konnten die beiden Säuren nicht sein, da durch eine Molekulargewichtsbestimmung nach Raoult gleiche Molekulargrösse gefunden wurde.

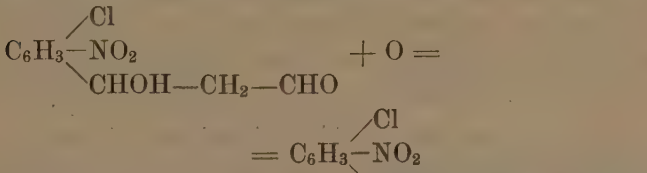
Die zweite Säure musste nach ihrer Entstehungsweise:



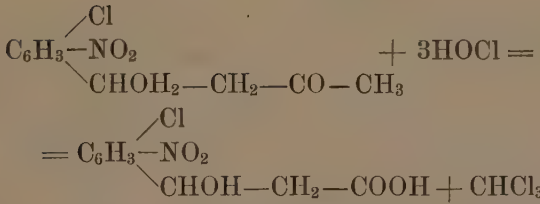
und



die Constitution einer Milchsäure haben. Auch die erste Säure ist nach der Ansicht von Einhorn und Eichengrün eine Milchsäure und sie formulieren den Vorgang ihrer Entstehungsweise folgendermassen:

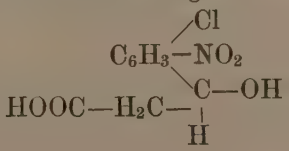


und



Da die beiden Säuren also bei gleicher procentuarischer Zusammensetzung und gleicher Constitution Verschiedenartigkeit in ihrem Verhalten zeigten, wurden sie für stereoisomer gehalten. Die Säure, die durch Oxydation des Aldehyds oder Ketons mit unterchloriger Säure entsteht, wird als Milchsäure I, die andere als Milchsäure II bezeichnet.

Nach der heutigen Theorie sind für eine Milchsäure von der Zusammensetzung



drei Modifikationen möglich: eine inaktive und zwei aktive. Eine Untersuchung im Polarisationsapparat ergab aber für beide Säuren Inaktivität. Wir hätten also einen Fall vor uns, der mit der jetzigen Anschauung nicht in Einklang zu bringen ist.

Es war deshalb von Interesse die Säuren nochmals auf ihre Isomerie hin zu untersuchen.

A priori war es möglich, dass die Oxydation wie die Säure I aus dem Aldehyd oder Keton entsteht, nicht im Sinne der Einhorn-Eichengrün'schen Formulierung verläuft. Es konnte unter Wegnahme von zwei Wasserstoffatomen eine Säure entstehen, die eine andere Constitution als die Michsäure besitzt.

Rechnet man die in obiger Arbeit für die Säure I gefundenen Werte der Elementaranalyse auf eine zwei Wasserstoffatome ärmere Säure um, so findet man fast ebenso gut passende Zahlen[1]):

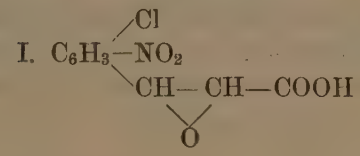
Verlangt für $C_9H_8ClNO_5$:	Gefunden:	
43,99 % C, 3,26 % H	I. 44,64	II. 44,12
für $C_9H_6ClNO_5$	I. 3,15	II. 3,03
44,35 % C, 2,55 % H.		

Auf Milchsäure berechnet beträgt also die Differenz:
I. 0,65 %. II. 0,13 % Kohlenstoff zu viel.
I. 0,11 %. II. 0,23 % Wasserstoff zu wenig.

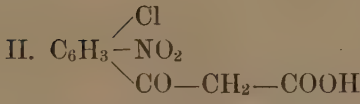
Auf eine Säure, die zwei Wasserstoffatome weniger besitzt:
I. 0,31 % Kohlenstoff zu viel.
II. 0,23 % „ zu wenig.
I. 0,6 % Wasserstoff zu viel.
II. 0,48 % „ „ „

1) Es sei erwähnt, dass Anwers in einer Anmerkung B. XXV 3231 darauf hinweist, ob man es nicht mit einer um zwei Wasserstoffatome ärmeren Ketonsäure zu thun habe.

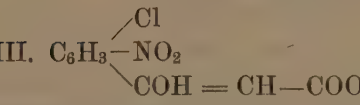
Auf eine Säure von der procentuarischen Zusammensetzung $C_9H_6ClNO_5$, die aus dem entsprechenden Aldehyd oder Keton durch Oxydation von CHO und CO—CH_3 (letztere unter Abspaltung von CH_3 als Chloroform) zu Carboxyl und Wegnahme von zwei Wasserstoffatomen entsteht, passen folgende drei Formeln:



Phenylglycidsäure.



Benzoylessigsäure.



Oxyacrylsäure.

Für letztere Form sprach wenig Wahrscheinlichkeit, da derartige Säuren bis jetzt noch nicht erhalten worden sind.

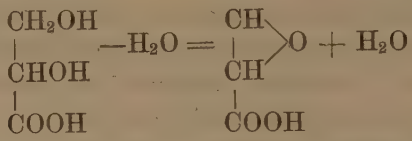
Das Resultat meiner Untersuchung war, dass Säure I und II nicht isomer, sondern strukturverschieden sind und dass Säure I die Konstitution einer Phenylglycidsäure besitzt.

Phenylglycidsäure ist zuerst von Glaser[1]) beschrieben worden. Er erhielt sie aus der α-Chlorphenylmilchsäure durch Abspaltung von Chlorwasserstoff mittelst alkoholischen Kalis. Glaser nennt sie Phenyloxyacrylsäure, doch spricht er sich nicht mit Bestimmtheit über ihre Konstitution aus.

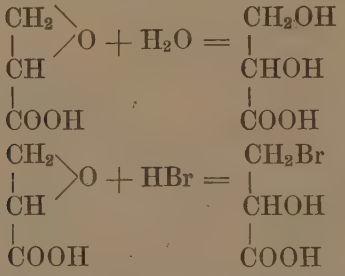
Es wurde dann von Melikoff[2]) aus der α-Chlormilchsäure durch Entziehung von Salzsäure mit alkoholischem Kali eine Säure erhalten, die er als inneres

1) Ann. 147, S. 98.
2) B. 13, S. 273.

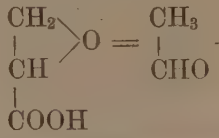
Anhydrid der Glycerinsäure ansprach und ihr den Namen Glycidsäure beilegte.



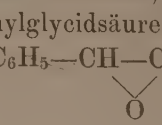
Sie lagert mit Leichtigkeit HBr und HCl an und geht in die β-Brom- resp. Chlormilchsäure über. Ein Molekül Wasser wird unter Bildung von Glycerinsäure gebunden.



Bei der Destillation im Wasserdampfstrom zerfällt sie teilweise in Acetaldehyd und Kohlensäure. Der Rest geht in Glycerinsäure über.[1])



Auf Grund der Bildungsweise der Glaser'schen Phenyloxyacrylsäure, die nach derselben Methode wie die fette Glycidsäure entsteht, und da diese Säure leicht in Phenylglycerinsäure übergeht, sowie sich zu Phenyläthylaldehyd und CO_2 zersetzt, gab ihr Erlenmeyer sen. den Namen Phenylglycidsäure [2]) und legte ihr die Formel



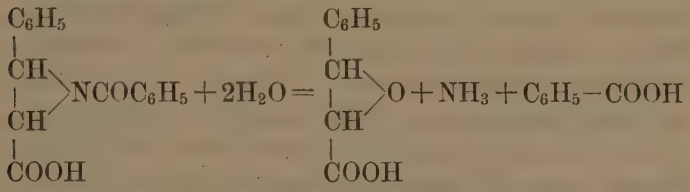
zu.

---

1) Erlenmeyer sen., B. B. 459.
2) B. 13, 307.

Gegen diese Auffassung wand sich Plöchl[1]). Plöchl hatte durch Verseifung der Benzoylimidozimmtsäure eine Säure erhalten, die nach seiner Ansicht Phenylglycidsäure sein musste. Sie war jedoch verschieden von der schon bekannten, weshalb er seine Säure für die wirkliche Glycidsäure, die Glaser'sche aber für Phenyloxyacrylsäure hält.

Er formulierte den Vorgang bei ihrer Entstehung folgendermassen:



Es hat nun Erlenmeyer jun. in einer jüngst erschienenen Arbeit[2]) nachgewiesen, dass die Plöchl'sche Säure alle charakteristischen Eigenschaften einer Ketosäure zeigt. Sie gibt ein Hydrazon, ein Oxim mit Toluylendiamin ein Chinoxalinderivat. Durch Reduktion geht das Oxim in Phenylalauin über, analog dem Brenztraubensäureoxim, das bei gleicher Behandlungsweise in Alauin übergeht. Sie ist also Phenylbrenztraubensäure und nicht Phenylglycidsäure, wie Plöchl meinte. Dagegen verhielt sich die Glaser'sche Säure in allen Stücken, wie die fette Glycidsäure.

Sie addiert mit Leichtigkeit Chlor und geht in die β-Chlorphenylmilchsäure über. Mit Ammoniak Piperidin und Anilin tritt sie zu Amido, Anilido und Piperidinophenylmilchsäure zusammen. Bei der Destillation mit verdünnter Schwefelsäure geht ein Teil der Säure in Phenylglycerinsäure über, während ein anderer sich zu Phenyläthylaldehyd und Kohlensäure zersetzt.

---

1) B. 16, 2815.
2) Ann. 271, 163.

Est ist somit für die Glaser'sche Säure der Konstitutionsbeweis als Phenylglycidsäure endgültig erbracht.

Wie schon erwähnt, fand ich, dass Phenylglycidsäuren auch bei der Einwirkung von unterchlorigsaurer Natronlösung auf Milchsäuremethylketon oder Milchsäurealdehyd entstehen.

Zunächst wurde mit dem Nitrophenylmilchsäuremethylketon gearbeitet, das als Ausgangsmaterial leicht zu beschaffen ist, da es in letzter Zeit in Form seiner Bisulfitverbindung unter dem Namen Indigosalz in den Handel gebracht wird. Dasselbe wurde nach der Einhorn-Eichengrün'schen Vorschrift in der Wärme mit unterchlorigsaurem Natron behandelt. (Die näheren Details der Darstellung folgen im experimentellen Teil). Man bekam so eine Säure vom Schmelzpunkt $124^1/_2$—125^0. Der Schmelzpunkt der o-Nitrophenylmilchsäure liegt nach Baeyer[1]) und Einhorn[2]) bei 126^0, differiert also nicht sehr viel von dem der gefundenen Säure. Darauf beschränkt sich aber ihre Ähnlichkeit, sonst sind sie vollkommen verschieden.

	neue Säure	o-Nitrophenylmilchsäure
Schmelzpunkt	$124^1/_2$—125^0 aus Benzol 94^0 aus Wasser	126^0 aus Wasser
Schmelzp. des Methylesters	65^0	65^0
Ba-Salz	kryst. mit $1H_2O$	kryst. mit $2H_2O$
Bei Einwirk. von rauch. HBr.	Nitrophenyl-β-Brommilchsäure	Nitrophenyl-β-Brompropionsäure
Erwärmen mit conc. H_2SO_4	rote Färbung	blaue Färbung Bildung von Indoin.

Die Analysen stimmten auf eine zwei Wasserstoffatome weniger als die Milchsäure enthaltende Säure.

1) B. 16, 2206.
2) B. 16, 2214.

In ihrem Verhalten zeigte sie alle Eigenschaften der schon bekannten o-Nitrophenylglycidsäure. Sie addiert Bromwasserstoff unter Bildung der von Morgan[1]) beschriebenen o-Nitrophenyl-β-Brommilchsäure. Ihr Ammoniaksalz ist in Wasser schwer löslich. Beim vorsichtigen Erhitzen bildet sie Indigo, wie das Baeyer an der o-Nitrophenylglycidsäure beobachtet hat.[2]) Bei der Destillation mit verdünnter Schwefelsäure macht sich in der Vorlage ein aromatischer Geruch bemerkbar, der seine Entstehung offenbar der Bildung von Anthroxanaldehyd verdankt.[3]) Auch fand ich, dass die Säure mit Leichtigkeit Anilin anlagert und Nitrophenylanilidomilchsäure gibt.

Ich hatte die neue Säure mehrmals aus Benzol umkrystallisiert und den Schmelzpunkt $124^1/_2$—125^0 gefunden. Darin weicht meine Säure von den Angaben, die ich bezüglich der o-Nitrophenylglycidsäure darüber in der Literatur fand, ab.

Über den Schmelzpunkt der o-Nitrophenylglycidsäurer sagt Bayer, der sie zuerst aus Nitrozimmtsäure nach der Glaser'schen Methode erhalten, Folgendes:[4]) „Der Schmelzpunkt der Säure ist nicht genau zu bestimmen. Bei unvorsichtigem Erhitzen findet Verpuffung statt. Erwärmt man aber langsam, so beginnt die Substanz über 110^0 zu schmelzen, entwickelt lebhaft Kohlensäure und verwandelt sich in eine dunkelblaue Masse, aus der Indigo extrahiert werden kann."

Morgan[5]) fand den Schmelzpunkt der aus Wasser krystallisierten Säure bei 94^0, ihre Zusammensetzung gleich

$$C_6H_4\begin{matrix}NO_2\\ CH-CH-COOH\\ \diagdown\diagup\\ O\end{matrix} + H_2O$$

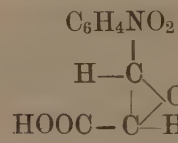
1) B. 17, 219.
2) 13, 2261.
3) Schillinger, Wleügl, B. 16, 2226.
4) Ber. 13, 2261.
5) Morgan, Ber. 17, 219.

Beim Lösen in warmem wasserfreiem Chloroform verliert die Säure das Molekül Wasser und krystallisiert beim Erkalten in rhombischen Tafeln, die jetzt wie die Baeyer'sche Säure bei 108—110° unter Indigobildung schmelzen.

Lipp[1]) kam zu denselben Resultaten bezüglich des Schmelzpunkts.

Meine Säure war nun aus Benzol umkrystallisiert worden und zeigte so den Schmelzpunkt 125° der bedeutend von den obigen Angaben abweicht. Wandte ich aber als Krystallisationsmittel Wasser an, so krystallisierte jetzt die Säure in Form flacher Nadeln vom Schmelzpunkt 94°.

Es wäre möglich gewesen, dass die Säure aus Benzol vielleicht die zweite Modifikation der Nitrophenylglycidsäure war, da letztere zwei asymmetrische Kohlenstoffatome mit ungleichen Substituenten besitzt, also in zwei inaktiven Formen existieren kann.



I.

II.

Zum Vergleich stellte ich mir deshalb die schon bekannte o-Nitrophenylglycidsäure aus Nitrozimmtsäure dar und fand abweichend von den früheren Forschern, dass die aus wasserfreien organischen Lösungsmitteln gereinigte Säure bei 125—125½° schmilzt, also kaum mehr in Bezug auf den Schmelzpunkt von meiner Säure differiert. Um ganz sicher zu gehen, stellte ich von beiden Säuren den Methylester dar, der übereinstimmend bei 65° schmilzt.

Die Säuren sind nunmehr vollkommen identisch, was durch eine Zusammenstellung ihrer Eigenschaften illustriert werden mag:

1) Ber. 19, 2649.

	Säure, gew. durch Oxydation des Milchsäureketons	Nitrophenylglycid O.
Krystallf. a) Wasser	Nadeln	Nadeln
b) Benzol	feine Tafeln	feine Tafeln
Schmelzp. a) Wasser	94°	94°
b) Benzol	$124^1/_2$—125	125—$125^1/_2$
Anlagerung von HBr	β-Brommilchsäure	β-Brommilchsäure
Schmelzpunkt des Methylesters	65°	65°
NB_4 Salz	in kaltem Wasser unlöslich	in kaltem Wasser unlöslich
Addition von Anilin	Anilidomilchsäure	Anilidomilchsäure
Destillation in Wasserdampf	Anthroxanaldehyd	Anthroxanaldehyd
Beim Erhitzen für sich	Indigo	Indigo
mit con. H_1SO_4	rote Färbung	rote Färbung

Ich habe dann mit dem m-Brom-o-Nitrophenylmilchsäuremethylketon gearbeitet und fand, dass die durch Oxydation mit NaOCl entstehende Säure ebenfalls identisch ist, mit der am m-Brom-o-Nitrozimmtsäure gebildeten Glycidsäure. Nur konnte ich hier nicht das Auftreten einer niedrigen schmelzenden wasserhaltigen Glycidsäure bemerken.

Welche der beiden Konfigurationen der Glycidsäure wir hier vor uns haben, dürfte sich kaum mit Bestimmtheit entscheiden lassen. Sie haben nach ihrer Entstehung aus Zimmtsäure resp. Isozimmtsäure durch Aufheben der doppelten Bindung entweder Form I oder Form II:

I.

II.

Erstere Form enthält Carboxyl und Phenyl in korrespondierender, letztere in Antistellung. Es wäre deshalb möglich, dass letztere die begünstigtere Modifikation wäre.

Experimentelles.

o-Nitrophenylglycidsäure.

Zur Darstellung der o-Nitrophenylglycidsäure benutzte ich die Bisulfitverbindung des Nitrophenylmilchsäuremethylketons, die unter dem Namen Indigosalz in den Handel gebracht ist. Aus der Bisulfitverbindung erhält man das freie Keton durch Ausfällen mit Sodalösung in der Kälte. Es wurde dann noch durch ein- bis zweimaliges Lösen in Äther und Ausfällen mit Ligroin gereinigt.

Zur Oxydation benutzte ich eine frisch bereitete Lösung von unterchlorigsaurem Natron. (1 Kilo Chlorkalk wurde bei ca. 50° mit 4 Liter Wasser digeriert, kolliert konzentrierte Sodalösung im kleinen Überschuss zugegeben und die erhaltene Lösung von unterchlorigsaurem Natron abfiltriert.) Je nach der Güte des angewendeten Chlorkalks sind für 1 g Keton 50—100 ccm Lösung nötig. Man erwärmt die unterchlorigsaure Natronlösung auf 70—80°, gibt das feingepulverte Keton zu und schüttelt kräftig. Unter starker Chloroformentwicklung geht das Keton in Lösung. Man kühlt rasch ab und fällt die Säure aus der gelbroten Lösung um gleichzeitig einen Überschuss von unterchloriger Säure wegzunehmen mit schwefliger Säure aus. Aus nicht zu verdünnten Lösungen fällt dann ein Teil der Säure in feinen gelblichen Nadeln aus. Die Hauptmenge erhält man durch

Extraktion mit Äther. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterbleibt ein gelbliches, säuerlich riechendes Öl, das nach einigem Stehen krystallinisch erstarrt. Mehrmals aus Benzol umkrystallisiert, bildet die Säure feine Täfelchen von starkem Glasglanz, die bei $124^1/_2$—125^0 schmelzen. Aus Wasser bildet sie flache Nadeln vom Schmelzpunkt 94^0. Sie löst sich leicht in Alkohol, Äther, warmem Benzol, Chloroform und warmem Wasser, schwer in kaltem Wasser und ist unlöslich in Ligroin.

Die Analyse ergab die verlangten Werte:

Berechnet für $C_9H_7NO_5$:

$C = 51{,}67\,\%$ $H = 3{,}34\,\%$.

Gefunden:

I. 0,2227 g Substanz gaben 0,4254 CO_2 = 52,096 % C, 0,0714 H_2O = 3,562 % H.

II. 0,2245 g Substanz gaben 0,4288 CO_2 = 52,091 % C, 0,0723 H_2O = 3,578 % H.

III. 0,1824 g Substanz gaben 0,3455 CO_2 = 51,65 % C, 0,0614 H_2O = 3,74 % H.

Kühlt man nach der Lösung des Ketons in der Oxydationsflüssigkeit nicht sofort ab oder dampft man sie ein, so entsteht o-Nitrobenzoësäure.

Bei plötzlichem Erhitzen verpufft die Substanz. Langsam erwärmt, zersetzt sie sich gegen $124^1/_2$–125^0 unter lebhafter Kohlensäureentwicklung und bildet Indigo. Aus warmem Wasser krystallisiert, erniedrigt sich der Schmelzpunkt auf 94^0. Nimmt man dann in warmem Benzol oder Chloroform auf, so scheidet sich Wasser aus und der Schmelzpunkt steigt wieder.

Das Kali und Natronsalz sind in Wasser leicht löslich. Das Ammoniaksalz fällt aus der ätherischen Lösung in nadelförmigen Krystallen aus, die in kaltem Wasser schwer löslich sind.

Das Bariumsalz fällt aus der ammoniakalischen Lösung der Säure mit Bariumchlorid als weisse, käsige Masse und krystallisiert aus heissem Wasser in stern-

förmig gruppierten Nädelchen. Es ist unlöslich in absolutem, löslich in verdünntem Alkohol.

Die Analyse ergab Zahlen, die auf die Formel

$$Ba(COO\underbrace{CH{-}CH}_{O}{-}C_6H_4NO_2)_2 + H_2O$$

stimmten.

0,14775 g ergaben einen Wasserverlust von 0,00485 g = 3,28 %.

Berechnet für

$$Ba(COO\underbrace{CH{-}CH}_{O}{-}C_6H_4NO_2)_2 + H_2O = 3{,}15\ \%.$$

Ba-Bestimmung:

0,0967 g Substanz gaben 0,0393 $BaSO_4$.

Berechnet für

$$(COO{-}\underbrace{CH{-}CH}_{O}{-}C_6H_4NO_2)_2Ba + H_2O = 23{,}9\ \%\ Ba.$$

Gefunden: 23,89 % Ba.

Das Calciumsalz auf analogem Weg dargestellt, krystallisiert aus heissem Wasser in Nadeln.

Das Kupfersalz, erhalten durch ammoniaklische Kupfervitriollösung, krystallisiert aus Ammoniak in dunkel grünen Wärzchen.

Erhitzt man die Säure mit concentrierter Schwefelsäure, so bildet sich eine rote Färbung.

Destilliert man die Säure mit 40 Teilen Wasser nach der Angabe von Schillinger, Wleügl[1]), so zersetzt sie sich und man hat in der Vorlage wahrscheinlich Anthroxanaldehyd und Anthranil, die am Geruche kenntlich sind.

Einwirkung von rauchender Bromwasserstoffsäure.

Ich arbeite genau nach der Vorschrift, die Morgan[2]) über die Einwirkung von HBr auf Nitrophenylglycid-

1) Ber. 16, 2226.

2) Ber. 17, 221.

säure gibt. 3 g Nitrophenylglycidsäure wurden in kleinen Portionen zu der dreifachen Menge bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure zugegeben. Die Säure löst sich unter schwachem Erwärmen. Die Lösung färbt sich dunkelgrün und es beginnt bald eine Abscheidung von Krystallen neben schwacher Kohlensäureentwicklung. Nach zweitägigem Stehen wurde durch Glaswolle abfiltriert. Das Filtrat war gelbrot gefärbt und lieferte beim Verdünnen mit Wasser einen gelben Niederschlag.

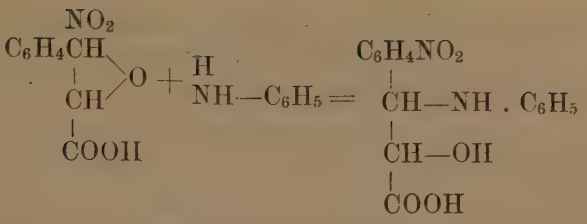
Die Hauptmasse der auf dem Filter befindlichen Substanz bestand aus Brommilchsäure. Sie wurde in kaltem Äther aufgenommen und durch mehrmaliges Krystallisieren aus siedendem Benzol gereinigt. Sie bildete dann glänzende Täfelchen vom Schmelzpunkt 135°.

Die auf dem Filter zurückbleibende Substanz enthielt noch zwei Körper. Der eine ist augenscheinlich indigblau, den andern erhält man durch Ausziehen mit warmem Eisessig. Er krystallisiert in Nadeln und schmolz bei 315—320°, war also jedenfalls identisch mit dem von Morgan gefundenen Körper.

Der Körper, der durch Verdünnen des Filtrats erhalten worden war, wurde aus Essigäther umkrystallisiert. Er bildete rote Nadeln vom Schmelzpunkt 254—255°.

Einwirkung von Anilin auf die o-Nitrophenylglycidsäure.

Löst man 1 g der Säure in der ausreichenden Menge verdünnter Sodalösung und gibt unter Umrühren 0,4 g Anilin zu, so verschwinden bald die Anilintröpfchen und die Flüssigkeit färbt sich braun. Nach 24stündigem Stehen fällt man die gebildete Anilidomilchsäure aus. Aus Wasser umkrystallisiert, bildet sie büschelförmig gruppierte, schwach gelblich gefärbte Nadeln vom Schmelzpunkt 127°.



Die Stickstoffbestimmung ergab:

0,1084 g Substanz gaben 9,1 ccm N bei B = 720 t = 14.

Verlangt für $C_{15}N_2H_{14}O_5$:	Gefunden:
9,27 % N	9,33 % N.

Sie löst sich schwer in kaltem Wasser, Alkohol und Äther, leicht in warmem Wasser, Alkohol, schwerer in warmem Äther, ist unlöslich in Chloroform, Benzol, Ligroin.

Der Äthylester der o-Nitrophenylglycidsäure wurde durch Einleiten von trocknem Salzsäuregas in die absolut alkoholische Lösung der Säure dargestellt. Er bildet ein braunes Öl, das in einer Kältemischung allmählich fest wurde, aber bei Zimmertemperatur nicht zum Krystallisieren gebracht werden konnte.

Methylester.

In die Lösung der Glycidsäure in wasserfreiem Methylalkohol wurde trockenes Salzsäuregas bis zur Sättigung der wieder erkalteten Flüssigkeit eingeleitet. Dann wurde noch 10 Minuten unter Zugabe von etwas Tierkohle am Rückflusskühler gekocht, abfiltriert und der Methylalkohol verdunstet. Das zurückbleibende Öl wurde in Äther aufgenommen und mit verdünnter Sodalösung gewaschen. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterbleibt ein gelbliches angenehm aromatisches Öl, das langsam krystallinisch erstarrt. Nach Aufnahme in siedendem Ligroin setzt sich der Ester in glänzenden Kryställchen an den Gefässwandungen ab. Schmelzpunkt 65 °.

Die Elementaranalyse ergab die verlangten Werte:

Berechnet für $C_{10}H_9O_5N$:

53,81 % C, 4,03 % H.

Gefunden:

0,2368 g Substanz ergaben 0,4661 CO_2 = 53,68 % C, 0,0920 H_2O = 4,31 % H.

Der Ester ist leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Solventien, schwer in Ligroin. In kalter Kalilauge ist er unlöslich.

Die zum Vergleiche auf bekanntem Weg durch Anlagerung von HOCl an Nitrozimmtsäure in der Kälte und Abspaltung von HCl aus der gebildeten Chlormilchsäure dargestellte o-Nitrophenylglycidsäure wurde genau nach der von Erlenmeyer und Lipp[1]) gegebenen Vorschrift bereitet.

10 g o-Nitrozimmtsäure wurden in 500 ccm H_2O und 4,5 g Pottasche in der Wärme gelöst. Filtriert und auf 4° abgekühlt. Es wurde unterdessen eine Lösung von unterchloriger Säure dargestellt. In eine auf 4° abgekühlte Lösung von 15 g krystallisierter Soda in 500 ccm Wasser wurde so lange ein mässig rascher Chlorstrom eingeleitet bis die alkalische Reaction verschwunden war und der Raum über der Flüssigkeit nach dem Unschütteln grün gefärbt erschien. Diese Flüssigkeit wurde langsam unter fortwährendem Umrühren in die Lösung des zimmtsauren Kalis eingetragen. Es scheidet sich dabei immer unter Kohlensäureentwicklung etwas Nitrochlorstyrol ab. Man lässt einige Stunden unter Lichtabschluss in der Kälte stehen, zerstört die noch unverbundene Unterchlorigsäure durch Zugabe von etwas Schwefligsäure und gibt einen Überschuss von Salzsäure zu. Dadurch wird etwas unveränderte Zimmtsäure abgeschieden, während die gebildete Chlormilchsäure in Lösung bleibt. Es wurde abfiltriert

1) Ann. 219, S. 185.

und das Filtrat ausgeäthert. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterbleibt die Nitrochlormilchsäure als langsam krystallinisch erstarrendes Öl. Sie wurde mehrmals in Benzol aufgenommen und mit Ligroin gefällt. Sie bildet dann eine weisse krystallinische Masse, die bei 110—112° schmilzt.

Man erhält so etwa 8—9 g Milchsäure aus der Zimmtsäure.

Die gebildete o-Nitrochlormilchsäure wure in absolutem Alkohol aufgenommen und alkoholisches Kali bis zur alkalischen Reaktion zugegeben. Es fällt sofort Chlorkalium und das in absolutem Alkohol schwer lösliche Kalisalz der Glycidsäure aus. Nach einigem Stehen wurde abgesaugt der Niederschlag getrocknet, in Wasser gelöst und die freie Säure durch verdünnte Schwefelsäure ausgefällt. Nach dem Umkrystallisieren aus Benzol stieg der Schmelzpunkt auf 125—125½°.

Sie verhält sich in allen Stücken wie die auf die andere Methode gewonnene Säure. Sie bildet mit HBr die β-Brommilchsäure. Mit Anilin tritt sie zur selben Anilidomilchsäure vom Schmelzpunkt 127° zusammen. Der Äthylester ist flüssig. Der Methylester schmilzt bei 65°. Mit concentrierter Schwefelsäure gibt sie eine rote Färbung.

Es folge jetzt die Beschreibung der m-Brom-o-Nitrophenylglycidsäure.

Um zum meta-Bromorthointrophenylmilchsäuremethylketon und zum Bromintrophenylmilchsäurealdehyd zu gelangen, ging ich vom Metabrombenzaldehyd aus.

m-Brombenzaldehyd.

$$C_6H_4{}^{Br\,3}_{CHO\,1}$$

Über den m-Brombenzaldehyd existiert in der Literatur nur eine kurze Mitteilung von Jackson und White[1]).

1) American chem. journ. 3, 32.

Sie stellten den m-Brombenzaldehyd aus dem Metabrombenzylbromid durch dreitägiges Kochen mit Bleinitrat und Wasser dar. Um Oxidation zu vermeiden, wurde ein anhaltender Strom von Kohlensäure durchgeleitet. Der gebildete Brombenzaldehyd wird als farblos schweres Öl beschrieben, das auch in einer Kältemischung nicht zum Erstarren zu bringen war. Er besitzt reduzierende Eigenschaften und oxydiert sich leicht zur Metabrombenzoësäure. Über den Siedepunkt geben die Verfasser keine Angaben.

Zur Darstellung des m-Brombenzaldehydes benutzte ich die Patentvorschrift[1]) der Höchster Farbwerke zur Darstellung des m-Chlorbenzaldehyds. Danach wird zunächst der m-Nitrobenzaldehyd[2]) und dem Tiemann-Ludwig'schen Verfahren zu Amidobenzaldehyd reduziert und die Amidogruppe nach der Sandmeyer'schen Methode gegen Halogene ersetzt.[3])

Als Ausgangsmaterial diente technischer Metanitrobenzaldehyd.

100 g meta-Nitrobenzaldehyd wurden in kleinen Portionen zu einer Lösung von 450 g Zinnchlorid in 600 g conc. Salzsäure zugegeben. Die Reaktion beginnt bei 30—40°, wird aber bald so heftig, dass die starke Temperaturerhöhung durch Wasserkühlung vermindert werden muss. Die Farbe der Lösung geht dabei von anfänglich weingelb auf tiefrot über. Die Einwirkung ist beendigt, wenn eine Quecksilberchloridlösung nicht mehr reduziert wird. Dazu ist es häufig nötig, die Reaktionsflüssigkeit aufzukochen. Beim Erkalten der tiefroten Lösung scheidet sich ein roter Niederschlag ab, der wahrscheinlich aus dem Zinnsalz des gebildeten Amidobenzaldehyds besteht.

1) Verfahren zur Darstellung von m-Chlorbenzaldehyd. D. P. 31842. B. 18, 395.

2) B. 15, 2045.

3) B. 17, 1635.

Ohne Rücksicht auf diesen Niederschlag wird die Flüssigkeit, die den gebildeten m-Amidobenzaldehyd enthält, mit etwa 100 ccm Wasser verdünnt und in einer guten Kältemischung unter 0° abgekühlt. Bei dieser Temperatur lässt man langsam unter fortwährendem Umrühren und Zugabe von kleinen Eisstückchen eine abgekühlte Lösung von 46 g Natriumnitrit in 200 ccm Wasser zufliessen.

Unterdessen hatte ich mir eine Lösung von Kupferbromür nach der Angabe von Sandmeyer bereitet.[1])

100 g $CuSO_4$ kryst.
248 g KBr
640 ccm H_2O
88 conc. H_2SO_4

und 160 g fein geschnittener Kupferdraht wurden unter Rückflusskühlung bis zur Entfärbung gekocht. Zu dieser im Sieden gehaltenen Lösung von Kupferbromür lässt man unter fortwährendem Umschütteln die braune, das Diazochlorid enthaltende, Flüssigkeit zufliessen. Unter starker Stickstoffentwicklung, die eine Unterbrechung der Reaktion häufig nötig macht, scheidet sich der gebildete m-Brombenzaldehyd an der Oberfläche der Flüssigkeit als braunes Öl ab. Nach beendeter Reaktion wird er sofort im Wasserdampfstrome übergetrieben. Er sinkt in der Vorlage als schweres, gelbes Öl zu Boden, das sofort in Äther aufgenommen wird. Die ätherische Lösung wird in verschlossenen Gefässen mit Chlorcalcium getrocknet, der Äther verdunstet und der gebildete m-Brombenzaldehyd fraktioniert.

Er bildet in reinem Zustand eine farblose, leicht bewegliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit, von starkem, bittermandelähnlichem Geruch und brennendem Geschmack. Der Siedepunkt liegt unkorrigiert bei 215—216° bei 716 mm Barometerstand. In einer Kältemischung erstarrt er zu einem Krystallbrei, der bei gewöhnlicher

1) B. 17, 2652.

Temperatur wieder flüssig wird. An der Luft oxydiert er sich leicht zu der bei 155° schmelzenden Metabrombenzoësäure. Man muss ihn deshalb in ätherischer Lösung oder in zugeschmolznen Gefässen aufbewahren.

Die Elementaranalyse ergab folgende Werte:

0,3489 g Subst. gaben 0,578 CO_2 0,0920 H_2O.

0,2307 g Subst. gaben 0,2330 AgBr.

Berechnet für C_7H_5BrO:		Gefunden:	
45,40 %	C	45,18 %	C
2,70	H	2,75	H
43,23	Br	43,97	Br.

Phenylhydrazon des m-Brombenzaldehydes.

$$C_6H_4\begin{cases}Br\\CH=N—NH—C_6H_5.\end{cases}$$

Versetzt man eine alkoholische Lösung von 2 g m-Brombenzaldehyd mit 1,2 g Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung, so erwärmt sich die Flüssigkeit stark und beim Erkalten erstarrt das Gemisch zu einem gelblichen Krystallbrei. Dieser wird abgesaugt und aus abs. Alkohol umkrystallisiert. Das Hydrazon krystallisiert daraus in büschelförmig gruppierten, gelben Nädelchen vom Schmelzpunkt 141—142°. Es ist leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, schwer in Ligroin. Am Licht färbt es sich bald roth und zersetzt sich in Phenylhydrazin und Nitroaldehyd.

Die Stickstoffbestimmung ergab für:

0,17263 g Substanz 18,3 ccm Stickstoff bei t = 21° B_0 = 716,41.

Gefunden: 11,6 % N. Berechnet: 11,15 % N.

Aldoxim des m-Brombenzaldehydes.

$$C_6H_4\begin{cases}Br\\CH=NOH.\end{cases}$$

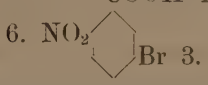
2 g Brombenzaldehyd wurden in Natronlauge suspendiert und eine wässrige Lösung von salzsaurem Hydro-

xylamin zugegeben. Der Aldehyd geht in Lösung und das gebildete Oxim wurde aus der Flüssigkeit durch Einleiten von Kohlensäure ausgefällt. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, bildet es lange, farblose, glänzende Nadeln, die bei 71,5° schmelzen.

Stellt man das Oxim aus der alkoholischen Lösung des Aldehydes durch Zugabe von der berechneten Menge salzsaurem Hydroxylamin und Soda in wässriger Lösung dar, so erhält man ein mit Vorstehendem identisches Produkt.

0,1776 g Subst. gaben bei $t = 20°$ $B_0 = 717{,}41$.
12,7 ccm $N = 7{,}14\,\%$ berechnet für C_7H_6NOBr 7 %.

o-Nitro-m-Brombenzaldehyd.

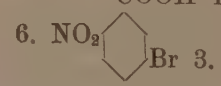


Zur Nitrierung des m-Brombenzaldehydes wurden 78 g Salpeter in 600 g roher Schwefelsäure gelöst und auf 0° abgekühlt. Während der Operation darf die Temperatur 8° nicht überschreiten und bleibt am besten unter 0°. In das durch eine Turbine in fortwährender Bewegung gehaltene Nitrirgemisch lässt man nun vermittelst kapillarer Heber 50 g Brombenzaldehyd zufliessen. Nachdem alles eingetragen, lässt man noch einige Stunden stehen. Dann giesst man die dunkelrote Flüssigkeit auf Eis, wodurch der gebildete Nitroaldehyd sofort krystallinisch ausgeschieden wird. Er wird auf einem Kolliertuche gesammelt, mit Wasser gewaschen und nach dem Trocknen aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Er bildet dann lange, glänzende schwach gelblich gefärbte Nadeln, die bei 74° schmelzt. Am Licht färbt er sich braun. In den gebräuchlichen Lösungsmitteln, auch in heissem Wasser, ist er leicht

löslich und verflüchtigt sich mit Wasserdampf. Entfärbte Fuchsinlösung wird gerötet, mit Natriumbisulfit bildet er eine in Wasser leicht lösliche Verbindung.

Mit Aceton und Natronlauge gibt er sofort Di-Bromindigo, wodurch die Orthostellung der Nitrogruppe erwiesen ist.

Gibt man zu der heissen wässrigen Lösung des Aldehydes unter Umschütteln so lange Kaliumpermanganatlösung zu, bis die rote Färbung eben bestehen bleibt, entfärbt vorsichtig mit Alkohol, dampft das Filtrat vom Braunsteinniederschlage bis fast zur Trockne ein und setzt einige Tropfen Salzsäure zu, so fällt eine Säure aus, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmelzpunkt 140° zeigte. Sie war also identisch mit der von Hübner Philipp[1]) dargestellten β-Bromnitrobenzoësäure, für die Hübner[2]) die Ortho-Metastellung der Substituenten 1, 3, 6 auf folgende Weise nachgewiesen hat. Aus Metabrombenzoësäure waren bei der Nitrierung zwei isomere Nitrobrombenzoësäuren erhalten worden, die beide bei der Reduktion in Orthoamidobenzoësäure übergeben. Es ist hiermit in beiden die Orthostellung der Nitrogruppe zum Carboxyl nachgewiesen. Wurde nun in der einen der beiden Bromnitrobenzoësäuren, der sog. β-Säure, die Nitrogruppe nach der Sandmeyer'schen Methode gegen Brom ersetzt und Carboxyl abgespalten, so kam man zu Paradibrombenzol. Es muss also in der β-Bromorthonitrobenzoësäure Nitrogruppe und Brom in Parastellung sich befinden.



Diese β-Säure schmilzt bei 140—141°.

---

1) Ann. 143, S. 234.
2) Ann. 222, S. 115.

Die Elementaranalyse ergab:

0,2145 g Subst. gaben 0,28445 CO_2 = 36,16 % C, 0,0403 H_2O = 2,05 % H.

Berechnet für $C_7H_4O_3BrN$: 36,52 % C, 1,739 % H.

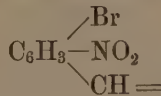
Phenylhydrazon des m-Brom-o-Nitrobenzaldehydes.

Versetzt man eine alkoholische Lösung von 1 g Aldehyd mit 0,5 g Phenylhydrazin, so fällt das Hydrazon aus der orangeroten Lösung als tiefroter Niederschlag aus. Aus Alkohol umkrystallisiert, bildet es dunkelrote, stark schimmernde Nadeln, die bei 180° unter Zersetzung schmelzen. Unlöslich in Ligroin.

0,186 g gaben bei t = 13° B_0 = 724, 23,25 ccm Stickstoff.

Berechnet für $C_{13}N_3H_{10}BrO_2$:	Gefunden:
14,18 % N	14,07 %

Aldoxim des Nitrobrombenzaldehydes.

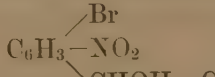


2 g des Nitro-m-Brombenzaldehydes wurden in alkoholischer Lösung mit 1 g salzsaurem Hydroxylamin und 0,8 g Soda versetzt und auf dem Wasserbade einige Zeit erwärmt. Nach dem Erkalten fällt die neue Verbindung als schwach gelblich gefärbtes Öl aus, das bald krystallinisch erstarrt. Aus heissem Wasser umkrystallisiert bildet das Oxim schwach gelblich gefärbte Nadeln vom Schmelzpunkt 113°. Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

0,2035 g Substanz gaben bei t = 13 B_0 = 724; 21 ccm Stickstoff.

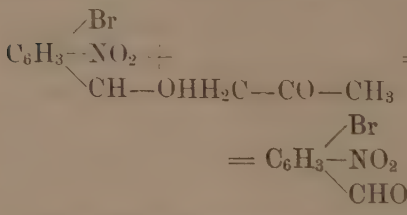
Berechnet für $C_7H_5N_2BrO_3$:	Gefunden:
11,42 % N	11,60 % N.

o-Nitro-meta-Bromphenylmilchsäuremethylketon.



$$C_6H_3(Br)(NO_2)(CHOH—CH_2—CO—CH_3).$$

10 g Nitrobrombenzaldehyd wurden in 40 g Aceton, das durch die Bisulfitverbindung gereinigt sein muss, gelöst und so viel Wasser zugegeben, bis die Flüssigkeit sich eben zu trüben beginnt. In der auf 0° abgekühlten Lösung lässt man tropfenweise 2% Natronlauge zufliessen bis zur bleibenden alkalischen Reaktion, was mit 5—6 ccm erreicht ist. Temperaturerhöhung ist dabei zu vermeiden. Die schwach alkalische rötlichgelbe Flüssigkeit lässt man einige Stunden stehen. Es scheidet sich dabei ein dunkelgelber, feiner Niederschlag aus. Man setzt etwas Wasser zu und destilliert bei möglichst niederer Temperatur das Aceton ab. Hierbei schmilzt der oben erwähnte Niederschlag zu einem braunen Öl, das beim Erkalten wieder erstarrt. Dasselbe wird mit der zehnfachen Menge absoluten Alkohols gekocht und die siedende Flüssigkeit vermittelst Saugpumpe rasch filtriert. Aus dem Filtrat fiel beim Erkalten ein flockiger Niederschlag aus, der wahrscheinlich aus ortho-Nitro-meta-Bromphenylmilchsäureketon bestand, zur Analyse aber nicht ausreichte. Das alkoholische Filtrat hiervon enthält nun das o-Nitro-m-Bromphenylmilchsäuremethylketon, das beim Zusatz von Wasser in glänzenden Blättchen ausfiel.



$$C_6H_3(Br)(NO_2)(CH—OHH_2C—CO—CH_3) = C_6H_3(Br)(NO_2)(CHOH—CH_2—CO—CH_3).$$

Nach dem Behandeln mit Tierkohle aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, bildet es glänzende schwach

gelbliche Tafeln, die bei 101—102° schmelzen. Schwer löslich in Ligroin. In heissem Wasser ist es schwer löslich, schmilzt aber schon bei 50—60°. Mit Alkalien gibt es sofort Di-Bromindigo; in conc. Schwefelsäure löst es sich mit roter Farbe.

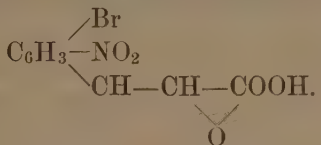
Die Analyse ergab:

0,18415 g Subst. gaben 0,2772 CO_2 = 41,53 % C, 0,0576 H_2O = 3,47 % H.

Verlangt für $C_{10}H_{10}O_4BrN$

41,66 % C 3,47 % H.

o-Nitro-m-Bromphenylglycidsäure.



Zu einer auf 70—80° erwärmten Lösung von unterchlorigsaurem Natron (500 ccm) werden 5 g fein gepulvertes Methylketon zugegeben und stark umgeschüttelt. Dasselbe geht unter starker Chloroformentwicklung in Lösung. Man kühlt rasch ab, filtriert von etwa ungelöst gebliebenen Resten ab und zersetzt das goldgelbe Filtrat mit schwefliger Säure, um überschüssige unterchlorige Säure zu zerstören. Nach längerem Stehen scheidet sich ein Teil der Säure in gelblichen Nadeln ab; eine weitere Menge erhält man durch Extrahieren des Filtrats mit Äther.

Aus verdünntem Alkohol krystallisiert die Glycidsäure in schwach gelblich gefärbten, glänzenden Täfelchen. Schmelzpunkt 156°. Sie löst sich leicht in Alkohol, Äther, warmem Benzol, Chloroform, Aceton, Eisessig, Essigäther, schwer in heissem Wasser und ist unlöslich in Ligroin. In conc. Schwefelsäure löst sie sich mit roter Farbe. Mit Kalilauge liefert sie beim Erwärmen eine tiefrote Färbung die beim Erkalten wieder verschwindet.

0,2234 g Substanz gaben 0,3093 CO_2 0,04445 H_2O.

Berechnet für $C_9H_6BrNO_5$:	Gefunden:
37,50 % C	37,76 % C
2,08 H	2,21 H

Das Kalisalz entsteht durch Zusatz von alkoholischem Kali zu einer Lösung der Säure in absolutem Alkohol als pulveriger Niederschlag. Aus verdünntem Alkohol krystallisiert es in schwach gefärbten, glänzenden Nadeln. Leicht löslich in Wasser und verdünntem Alkohol, sehr schwer in absolutem Alkohol. Am Licht bräunt es sich.

Das Bariumsalz fällt beim Versetzen einer ammoniakalischen Lösung der Säure mit Bariumchlorid als käsige Masse aus und krystallisiert aus heissem Wasser in schwach gelblich gefärbten, sternförmig gruppierten Nädelchen. Löslich in verdünntem, unlöslich in absolutem Alkohol.

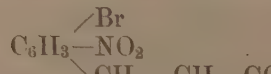
Das Calciumsalz durch Fällen mit Calciumchlorid erhalten krystallisiert aus heissem Wasser in feinen Nadeln.

Das Silbersalz erhält man aus der ammoniakalischen Lösung der Säure als flockigen Niederschlag. Es krystallisiert aus Ammoniak in kleinen Nadeln von schwach hellbrauner Farbe. Schwer löslich in Wasser. Färbt sich am Licht schwarz.

Das Kupfersalz krystallisiert aus Ammoniak in grünen Wärzchen.

Beim vorsichtigen Erhitzen schmilzt die Säure unter Zersetzung zu einer blaugrünen Masse. Zieht man dieselbe mit Chloroform aus, so färbt es sich blau, wahrscheinlich durch entstandenes Di-Bromindigo.

m-Brom-o-Nitrozimmtsäure.



Dieselbe wurde erhalten durch Erhitzen von 15 g o-Nitro-m-Brombenzaldehyd mit 7 g entwässertem Natriumacetat

und 15,5 g Essigsäureanhydrid auf 140—150° im Ölbad während 7—8 Stunden. Die Schmelze wird nach dem Erkalten möglichst zerkleinert, in heisser Sodalösung gelöst und durch ein nasses Falterfilter filtriert. Bis auf geringe Mengen eines braunen Harzes geht alles in Lösung. Aus der alkalischen Lösung fällt die gebildete Zimmtsäure beim Ansäuern als voluminiöser Niederschlag aus. Derselbe wird abgesaugt, mit Tierkohle behandelt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Die Säure krystallisiert in schwach gelblich gefärbten glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 171°. Sie löst sich leicht in Alkohol, Äther, Eisessig, Essigäther, Chloroform, schwerer in Benzol und heissem Wasser, unlöslich in Ligroin. Am Licht färbt sie sich rot. In H_2SO_4 löst sie sich mit grüner Farbe.

0,1973 g Substanz gaben 0,28655 CO_2 und 0,0417 H_2O.

Berechnet für $C_9H_6BrNO_4$:	Gefunden:
39,709 % C	39,61 % C
2,20 H	2,347 H

Das Bariumsalz fällt als schwach hellbräunlicher Niederschlag, wenn man eine ammoniakalische Zimmtsäurelösung mit Chlorbariumlösung versetzt. Man erhält es aus verdünntem Alkohol als krystallinischen Niederschlag.

Das Silbersalz entsteht beim Zusatz von Silbernitrat zu einer Lösung der Säure in Ammoniak als käsiger Niederschlag, der in heissem Wasser, Alkohol und Ammoniak löslich ist. Aus verdünntem Alkohol bildet er kleine schwach gefärbte Nadeln.

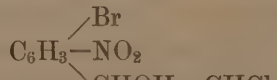
Das Calciumsalz entsteht auf gleiche Weise wie das Bariumsalz und zeigt dieselben Eigenschaften.

Das Kupfersalz erhält man, wenn man eine ammoniakalische Lösung der Säure mit ammoniakalischem Kupfersulfatlösung versetzt. Es krystallisiert in grünen Wärzchen aus, die in Wasser und Alkohol unlöslich sind.

Darstellung der o-Nitro-m-Bromphenylglycidsäure aus der m-Brom-o-Nitrozimmtsäure.

14 g Zimmtsäure wurden in 4,5 g Pottasche und 500 g Wasser heiss gelöst und diese Lösung auf 4° abgekühlt. Man sättigt unterdessen eine Lösung von 15 g Soda in 500 ccm Wasser bei 4° mit Chlor, bis die alkalische Reaktion verschwunden ist. Diese Lösung gibt man langsam unter fortwährendem Umrühren zu der Lösung des zimmtsauren Kalis. Die Flüssigkeit trübt sich und es fällt eine kleine Menge eines Niederschlages aus, die wahrscheinlich o-Nitro-m-Brom-α-Chlorstyrol enthält. Man lässt zur Vollendung der Reaktion im Dunkeln in der Kältemischung einige Stunden stehen. Dann setzt man etwas schweflige Säure und Salzsäure zu, um eventuell nicht veränderte Zimmtsäure auszufällen. Man lässt einige Stunden stehen und extrahiert dann die gebildete Chlormilchsäure mit Äther.

m-Brom-o-Nitro-α-Chlormilchsäure.



Die auf oben erwähnte Weise erhaltene Chlormilchsäure bildet nach dem Verdunsten des Äthers harte tafelförmige Krystalle. In heissem Chloroform, in dem sie schwerer löslich ist, gelöst, bildet sie glänzende harte Kryställchen, die sich an den Gefässwandungen absetzen. Sie schmilzt bei 147—148°. Sie löst sich leicht in Alkohol, Äther, Essigäther, schwerer in Benzol und Chloroform, unlöslich in Ligroin. Beim Kochen mit Wasser, indem sie löslich ist, tritt ein schwach aromatischer Geruch auf.

0,1978 g Substanz gaben 0,2424 g CO_2 0,0413 g H_2O.

Berechnet für $C_9H_7NBrClO_5$:	Gefunden:
33,78 % C	33,42 % C
2,15 H	2,32 H

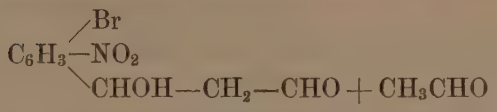
Gibt man zur alkoholischen Lösung der m-Brom-o-Nitrophenyl-α-chlormilchsäure alkoholisches Kali, so fällt sofort ein Gemisch von Chlorkalium und dem Natriumsalz der gebildeten Glycidsäure aus. Aus der wässrigen Lösung des Natriumsalzes erhält man dann die freie Säure durch Ansäuern. Aus verdünntem Alkohol krystallisiert sie in glänzenden Täfelchen vom Schmelzpunkt 156° und zeigte sich vollkommen identisch mit der auf oben erwähntem Wege gefundenen m-Brom-o-Nitrophenylglycidsäure.

Die Analyse lieferte die verlangten Werte:

0,1864 g Subst. gaben 0,25595 g CO_2 0,03675 g H_2O.

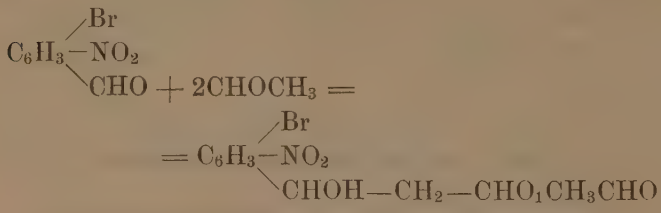
Berechnet für $C_9H_6BrNO_5$:	Gefunden:
C = 37,50 %	C = 37,448 %
H = 2,08	H = 2,18

o-Nitro-m-Bromphenylmilchsäurealdehyd.



o-Nitro-m-Brombenzaldehyd wird in so viel überschüssigem, frisch bereitetem Acetaldehyd gelöst, dass beim Abkühlen der Lösung in einer Kältemischung nichts auskrystallisiert. Zur abgekühlten Lösung lässt man langsam unter fortwährendem Schütteln 6 % Natronlauge zutropfen, bis die schwach alkalische Reaktion mindestens 10 Minuten bestehen bleibt. Man vertreibt dann, so gut als möglich, mit einem kräftigen Luftstrom den überschüssigen Aldehyd. Beim Zusatz von Wasser fällt der gebildete Milchsäurealdehyd als gelbliches Öl zu Boden. Die überstehende wässrige Lösung ist gelb gefärbt. Man erneuert das überstehende Wasser einigemale um alles Alkali zu entfernen und lässt 12 Stunden stehen. Der Aldehyd ist dann zu einer festen Masse erstarrt, die auf Thontellern getrocknet wurde. Aus ver-

dünntem Alkohol erhält man ihn in krystallinischen Blättchen, die schwach grünlich gelb gefärbt sind. Die Analyse ergab, dass er analag dem Baeyer- und Drewsen'schen Condensationsprodukte von o-Nitrobenzaldehyd und Acetaldehyd[1]) ein Motekül Aldehyd angelagert enthält. Er verliert dasselbe schon beim Liegen an der Luft und beim Erwärmen seiner Lösungen. Beim Erhitzen für sich verliert er bei 87° angelagerten Aldehyd und schmilzt bei 92—93° zu einer grünlichen Masse. Er löst sich leicht in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, schwerer in Ligroin. Beim Zusatz von Alkali entsteht sofort Indigo.



Die Elementuranalyse ergab folgende Werte:

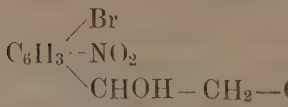
Berechnet für

$C = 42{,}13\,\%$ $H = 3{,}74\,\%$

0,15625 g Substanz gaben:

0,2399 g $CO_2 = 41{,}87\,\%$ C, 0,05415 $H_2O = 3{,}85\,\%$ H.

Phenylhydrazon des o-Nitro-m-Bromphenylmilchsäurealdehydes.



Zur siedenden Lösung von 2 g des Aldehydes in Eisessig wurde die berechnete Menge 0,8 g Phenyl-

[1]) Ber. 16, 2205.

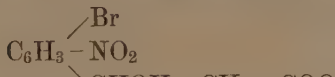
hydrazin hinzugegeben. Es tritt eine heftige Reaktion ein, welche man am stärkeren Aufkochen der Eisessiglösung erkennt. Die Lösung färbt sich dunkelrot. Beim Erkalten fallen dunkelrote Nadeln aus, die sich als das gebildete Hydrazon erwiesen. Sie lösen sich leicht in Benzol und Chloroform, schwieriger in Alkohol und Eisessig, sehr schwer in Äther und Ligroin. Aus Alkohol krystallisiert das Hydrazon in glänzenden dunkelroten langen Nadeln, die bei 201° schmelzen.

Eine Stickstoffbestimmung lieferte den verlangten Wert:

0,174 g Substanz gaben bei $t = 18$, $B_0 = 723$, 18,25 ccm $N = 11{,}50\,\%$ N.

Berechnet für $C_{15}H_{13}BrN_3O_3$: 11,57 % N.

o-Nitro-m-Bromphenylmilchsäure.



Eine absolut alkoholische Lösung des Milchsäurealdehydes wurde am Rückflusskühler mit der vierfachen Menge frisch gefällten Silberoxydes so lange gekocht, bis eine herausgenommene Probe auf Alkalizusatz kein Indigo mehr gab. Es wurde dann überschüssige HCl zugegeben und nochmals aufgekocht. Es wurde dann heiss vom Chlorsilber abfiltriert. Nach dem Verdünnen mit Wasser scheidet sich der grösste Teil der gebildeten Milchsäure in concentrisch gruppierten kleinen Nadeln aus. Eine weitere Menge erhält man durch Extrahieren mit Äther. Aus heissem Wasser oder Äther bildet sie feine seideglänzende Nadeln, die bei 152° unzersetzt schmelzen. In Alkohol, heissem Wasser, Essigäther und Eisessig löst sie sich leicht, schwerer in Äther, Benzol, nicht in Ligroin. In concentrierter Schwefelsäure löst sie sich mit dunkelblaugrüner Farbe.

0,221 Substanz gaben 0,3001 CO_2 und 0,0537 H_2O.

Berechnet für $C_9H_8BrNO_5$:	Gefunden:
C = 37,24 %	37,02 % C
H = 2,75	2,70 H

Das Kalium, Natrium, Ammonium und Calciumsalz der Milchsäure lösen sich leicht in Wasser.

Das Barytsalz ist nicht löslich in Wasser.

Das Silbersalz krystallisiert aus Ammoniak in feinen Nädelchen. Ist in heissem Wasser löslich.

Das Kupfersalz löst sich nicht in Wasser, es krystallisiert aus Ammoniak in tiefblauen Nadeln.

Äthylester.

Man löst die Milchsäure in absolutem Alkohol und leitet trocknes Salzsäuregas bis zur Sättigung der wiedererkalteten Lösung hindurch. Man kocht dann unter Zugabe von etwas Tierkohle noch einige Minuten am Rückflusskühler. Nach dem Verdunsten des Alkohols fällt ein schwach gefärbtes Öl aus, das in ätherischer Lösung mit verdünnter Sodalösung gewaschen wurde. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterbleibt der gebildete Äther als schwach gelbliches Öl, das langsam krystallinisch erstarrt. Man nimmt in heissem Ligroin auf, in dem er sich schwer löst. Beim Erkalten erhält man ihn in grossen, glänzenden, tafeligen Krystallen, von denen immer mehrere zusammengewachsen sind. Schmelzpunkt 74,5°. Er löst sich leicht in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, schwer in Ligroin.

Die Analyse ergab:

0,2103 g Substanz gaben 0,3182 g CO_2 0,07230 H_2O.

Berechnet für $C_{11}H_{12}BrNO_5$:	Gefunden:
C = 41,50 % H	C = 41,266 %
H = 3,77	H = 3,82

Oxydiert man den Phenylmilchsäurealdehyd nach der für das Keton angegebenen Weise mit unterchlorig-

saurer Natronlösung, so geht er unter Chloroformentwicklung in Lösung. Beim Ansäuern erhält man dann die m-Brom-o-Nitrophenylglycidsäure.

Die Chloroformentwicklung entsteht wohl aus dem angelagerten Molekül Acetaldehyd. Eine gleichzeitige Bildung von etwas Di-Bromindigo ist fast nie zu vermeiden.

Da sich somit o-Nitrophenylglycidsäure auf dieselbe Weise erhalten lässt wie die m-halogenisierten, so scheint allgemein aus Milchsäureketonen und Aldehyden durch Oxydation mit unterchloriger Säure Glycidsäure zu entstehen.